

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-195617

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int. Cl. B32B 15/08

B32B 7/02

(21)Application number : 05-338597

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD
MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : TSURUMARU MICHIKO
MASUDA KAZUHISA
TAKAHASHI KOJI
HIRAOKA TAKAYUKI
NIIMI KOJI

(54) DRAWING SQUEEZE CAN AND RESIN COATED METAL PANEL THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metal panel excellent in drawing squeeze moldability, the adhesion with a metal panel and impact resistance by providing a resin compsn. film consisting of a specific saturated polyester resin and an ionomer resin on the single surface or both surfaces of a metal panel.

CONSTITUTION: A resin coated metal panel for a drawing squeeze can consists of a metal panel and the resin compsn. film provided on the single surface or both surfaces of the metal panel. The resin compsn. film consists of 75-99 pts.wt. of a saturated polyester resin (A) being a compd. derived from dicarboxylic acid consisting of 50-95mol% of terephthalic acid and 50-5mol% of isophthalic acid and a dihydroxy compd. based on ethylene glycol and 1-25 pts.wt. of an ionomer resin (B). As a result, the resin coated metal panel excellent in drawing squeeze moldability, the adhesion with the metal panel and impact resistance is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3343423

[Date of registration] 23. 08. 2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-195617

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
7/02	1 0 5	9268-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-338597

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 鶴 丸 迪 子

東京都港区高輪2-15-34

(72)発明者 増 田 和 久

神奈川県横浜市鶴見区元宮1-15-8

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶

(57)【要約】

【目的】本発明は、絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールを生じないような樹脂で被覆された絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶を提供する。

【構成】本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、この樹脂組成物被膜は、

【A】特定の飽和ポリエステル樹脂75～99重量部と、【B】アイオノマー樹脂1～25重量部とからなることを特徴としている。本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板を絞りしごき成形することにより形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属板と、

該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、

該樹脂組成物被膜は、[A] ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、

ジカルボン酸成分を100モル%とするとき、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸50～95モル%と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸50～5モル%とからなり、

ジヒドロキシ成分が、エチレングリコールを主成分とする化合物である飽和ポリエステル樹脂；75～99重量部と、[B] アイオノマー樹脂；1～25重量部とからなることを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項2】前記樹脂組成物は、冷結晶化熱量が27 J/g以下であり、かつ融解熱量が30 J/g以下であることを特徴とする請求項1に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項3】金属板上に設けられた樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることを特徴とする請求項1に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項4】金属板が、鋼板あるいはアルミニウム板であることを特徴とする請求項1に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板を、絞りしごき成形してなる絞りしごき缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶に関し、さらに詳しくは特定の樹脂組成物が被覆されてなる絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ブリキ板などの鋼板あるいはアルミニウム板を絞りしごき加工または絞り加工して得られる絞りしごき缶（以下DI缶という）は、継ぎ目がなく諸物性に優れており、広く用いられている。

【0003】このようなDI缶などには、金属板からの金属溶出による味の低下、フレーバーの低下、内容物の変質およびピンホールの発生などを防止するために、缶内面側に樹脂層を設けることがある。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびこれを形成する樹脂被覆金属板としては、たとえば特開昭51-130647号公報には、飽和ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。また特開平1-180336号公報には、ポリブチレンテレフタレート層で被覆された鋼板が提案されており、特開平1-192545号公報、特開平2-57339号公報、

特開平3-10835号公報には、特定の飽和共重合ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。

【0004】ところで、絞りしごき缶用鋼板に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工に追従しうる優れた成形性が要求されると共に、鋼板から剥離しないような優れた密着性が要求される。さらにこの樹脂には、打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得るような優れた耐衝撃性が要求される。また保存時に腐食の原因となるピンホールがないとともに、飲料の味に影響を及ぼさないすなわちフレーバー性に優れることなどの特性が要求される。

【0005】しかしながら従来の缶用鋼板に被覆される樹脂は、このような要求を必ずしも満足するものではなかった。たとえば、絞りしごき加工時に樹脂被膜中にピンホールを生じることがあった。

【0006】また製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱された缶は、耐衝撃性が低下することがあった。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂が被覆された絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜は、

[A] ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分を100モル%とするとき、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸50～95モル%と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸50～5モル%とからなり、ジヒドロキシ成分が、エチレングリコールを主成分とする化合物である飽和ポリエステル樹脂；75～99重量部と、[B] アイオノマー樹脂；1～25重量部とからなることを特徴としている。

【0009】前記樹脂組成物は、冷結晶化熱量が27 J/g以下であり、かつ融解熱量が30 J/g以下であることが好ましい。金属板上に設けられた上記のような樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることが好ましい。

【0010】本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなる。

【0011】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板、およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶について説明する。

【0012】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、この金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなる。本発明では、金属板として、一般的に缶用途に用いられている従来公知の金属が広く用いられ、具体的に、表面が公知の方法でSn（錫）メッキされた鋼板（ブリキ）、錫無し鋼板（ティンフリースチール、電解クロム酸処理鋼板）あるいはアルミニウム板等が用いられる。

【0013】この金属板は、厚さが、通常0.01～5mm、好ましくは0.1～2mmである。この金属板片面または両面上には、[A] 飽和ポリエステル樹脂と、[B] アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物が被覆されている。

【0014】本発明で用いられる[A] 飽和ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物（グリコール）とから誘導される構成単位から形成されている。本発明で用いられる[A] 飽和ポリエステル樹脂を形成しているジカルボン酸成分は、ジカルボン酸成分を100モル%としたときに、テレフタル酸：50～95モル%と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸：50～5モル%とからなっている。このイソフタル酸および／またはオルソフタル酸成分は、好ましくは20～5モル%、より好ましくは15～5モル%であり、特にイソフタル酸であることが好ましい。

【0015】またこの[A] 飽和ポリエステル樹脂を形成しているジヒドロキシ成分は、エチレングリコールを主成分とする化合物である。少量共重合することのできるエチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

【0016】また本発明で用いられる飽和ポリエステル樹脂は、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0017】このような飽和ポリエステルは、実質上線状であり、このことは該飽和ポリエステルが、 α -クロロフェノールに溶解することによって確認される。本発明で用いられる飽和ポリエステルは、 α -クロロフェノール中で25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.5～1.4dl/g、好ましくは0.5～1.0dl/g、さらに好ましくは0.6～0.9dl/gであることが望ましい。

【0018】このような極限粘度 $[\eta]$ を有する飽和ポリエステルは、溶融成形性および絞りしごき成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて

好ましい。

【0019】本発明で用いられる飽和ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が、通常50～120℃、好ましくは60～100℃であり、低温結晶化温度(T_c)が、通常110～220、好ましくは120～215であり、結晶融解温度(T_m)が、通常210～265℃、好ましくは220～260℃であることが望ましい。

【0020】本発明で用いられる[B] アイオノマー樹脂としては、従来公知のアイオノマー樹脂が広く用いられるが、このアイオノマー樹脂は、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩である。

【0021】この α 、 β -不飽和カルボン酸としては、炭素数3～8の不飽和カルボン酸、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステルなどが挙げられる。

【0022】このようなエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属陽イオンとしては、具体的に、Na⁺、K⁺、Li⁺、Zn⁺、Zn⁺⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Co⁺⁺、Ni⁺⁺、Mn⁺⁺、Pb⁺⁺、Cu⁺⁺などの1～2価の金属陽イオンが挙げられる。また金属陽イオンで中和されてない残余のカルボキシル基の一部は、低級アルコールでエステル化されていてもよい。

【0023】本発明で用いられる[B] アイオノマー樹脂は、上述のようにエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体の金属塩であるが、金属塩を形成するためのエチレン・不飽和カルボン酸との共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を、80～99モル%、好ましくは85～98モル%であり、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位（カルボキシル基を有する構成単位）を1～20モル%、好ましくは2～15モル%の量で含有している。

【0024】本発明で用いられる[B] アイオノマー樹脂では、エチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が、具体的には15～100%のカルボキシル基が中和されている。この中和度は、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%であり、このような中和度の[B] アイオノマー樹脂から形成される組成物は、溶融押出性に優れている。

【0025】このような[B] アイオノマー樹脂としては、具体的には、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸との共重合体あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム

ム、カルシウムなどの金属イオンで中和されたアイオノマー樹脂が挙げられる。

【0026】これらのうち、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合体（カルボキシル基を有する構成単位が2～15モル％）中のカルボキシル基の30～70％が、Na、Znなどの金属で中和されたものが好ましい。

【0027】またNa、Znなどの金属で中和されたものと、中和されていないものとをブレンドして用いることもできる。

【0028】これらアイオノマー樹脂としては、“ハイミラン”（商品名：三井デュポンポリケミカル社製）などの市販品を使用することができる。本発明において、金属板上に被覆される樹脂組成物は、成分[A]と[B]との合計を100重量部としたときに、上記のような[A]飽和ポリエステル樹脂を75～99重量部、好ましくは80～95重量部の量で、[B]アイオノマー樹脂を1～25重量部、好ましくは20～5重量部、さらに好ましくは18～7重量部の量で含有している。

【0029】本発明で用いられる樹脂組成物は、冷結晶化熱量が27J/g以下であり、かつ融解熱量が30J/g以下であることが望ましい。なお冷結晶化熱量（J/g）は、示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて10℃/分の昇温速度で測定したときに観察される結晶化による発熱量である。

【0030】融解熱量（J/g）は示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて10℃/分の昇温速度で測定したときに観察される樹脂の融解による吸熱量である。

[A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とを上記のような量で含有する樹脂組成物からなる被膜は、耐衝撃性に優れるとともに金属板への密着性に優れ、押し出し成形および絞りしごきに追従しうる優れた成形性を示し、絞りしごき加工後にピンホールのない均一な被膜を形成する。

【0031】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように特定の成分を特定量で含有する樹脂組成物で形成されることによって優れた特性を発現することができる。

【0032】なお樹脂組成物を調製する際に、アイオノマー樹脂を25重量部を越える量で用いると、[A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とは均一に混合されにくくなる。このためアイオノマー樹脂を25重量部を越える量で含む樹脂組成物は、ブツ、ゲル、フィッシュアイを発生するなどして金属板上に樹脂層を一定の膜厚で形成しにくく、また絞りしごき加工時にピンホールを生じることがある。さらに得られる絞りしごき缶はフレーバー吸着が大きいなどの問題もある。また一方、[B]アイオノマー樹脂を含んでいない樹脂被膜を有する金属板から得られる絞りしごき缶は、耐衝撃性、密着性に劣ることがあり、ピンホールが生じたり、ブリストアが発生したりすることがある。

【0033】さらに本発明で用いられる[A]飽和ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分がテレフタル酸：50～95モル％と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸：50～5モル％とからなる共重合ポリエステルであるが、この共重合ポリエステルに代えてホモポリエチレンテレフタレートと、[B]アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物からなる樹脂被膜は、金属板との密着性に劣り、絞りしごき加工時にフィルムが破れることがある。またさらに[A]成分がテレフタル酸成分とイソフタル酸成分を含む共重合ポリエステルであっても、イソフタル酸成分の含有量が5モル％未満であると、絞りしごき加工時の密着性に劣ることがあり、フレーバー吸着特性にも劣ることがある。一方、イソフタル酸成分の含有量が50モル％を超える場合には、絞りしごき加工時にボンチ抜けが悪く、缶を連続的に製造することが困難になるとともに、また得られる缶は耐衝撃強度に劣ることがある。

【0034】またさらにたとえばジカルボン酸成分の75～100モル％がテレフタル酸であるポリエチレンテレフタレート；20～70重量部と、アイオノマー；10～30重量部と、ジカルボン酸成分の60～100モル％がテレフタル酸であるポリブチレンテレフタレート；60重量部以下の量とからなる組成物を被覆した金属板を絞りしごき加工すると、ピンホールを生じ易く、実用的な缶を得ることが難しいだけでなく、得られる缶はフレーバー吸着が大きく清涼飲料用として好適な絞りしごき缶を得ることが困難である。

【0035】さらにポリエチレンテレフタレートと、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸とを含む共重合ポリエステルと、アイオノマーとからなる組成物を被覆した金属板を用いると、絞りしごき加工時にピンホールを生じ易く、また膜厚および結晶性のバラツキが大きくなり、絞りしごき缶を安定的に得ることが困難である。

【0036】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のような樹脂組成物を金属板片面または両面上に公知の複合材積層方法により被覆して製造することができ、被覆方法は特に限定されない。具体的には、たとえば下記のように行われる。

【0037】(1) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダーパンバリーミキサーなどで熔融混合し、次いで先端にTダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押し出すことにより金属板上に被覆することができる。

【0038】(2) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、直接Tダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量

的に押し出すことにより金属板上に被覆することもできる。

【0039】(3) [A] 飽和ポリエステル樹脂と[B] アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物を一旦フィルムにした後、このフィルムと金属板と張り合わせてもよい。上記のような樹脂組成物を金属板に被覆するに際しては、押出機から熔融状態で押し出されて金属板上に被覆された樹脂組成物は、急冷して樹脂組成物の結晶化を防止することが好ましい。

【0040】また上記のような樹脂組成物を金属板に被覆するに際しては、必要に応じて耐候安定剤、滑剤、熱安定剤、耐衝撃改良剤などの添加剤を樹脂組成物中に含有させてもよく、またこれらの添加剤は予め樹脂組成物と添加剤とからマスターバッチを形成してから添加してもよい。

【0041】本発明では、金属板上に設けられた樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることが好ましい。このように被覆された樹脂組成物層の厚さは、通常5~500 μ m、好ましくは10~100 μ m、特に好ましくは20~60 μ mであることが望ましい。

【0042】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように金属板と、この片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、優れた耐衝撃性を有するとともに絞りしごき成形性などの成形性に優れ、成形時に被膜中にピンホールを生じることなく均一加工される。またこの樹脂組成物は、金属板との密着性にも優れ、成形時の加工追従性に優れるため、外観に優れた缶が得られる。

【0043】本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板を、絞りしごき加工することにより形成される。この際、金属板の片面のみに樹脂被膜が設けられた樹脂被覆金属板が用いられる場合には、樹脂被膜面が缶内面側になるように絞りしごき加工される。

【0044】なお上記の樹脂被覆金属板から絞りしごき缶を製造する際に、樹脂被膜が両面に設けられた樹脂被覆金属板を用いると、缶内面だけでなく缶外面も樹脂組成物で被覆された絞りしごき缶が得られるので、通常製缶後に行われる缶外面の塗装工程を省くことができ、溶媒が飛散するなどの塗装時の問題点もないとともに、製缶設備を大幅に縮小することもできる。

【0045】絞りしごき缶(DI缶)を製造する方法は、公知の各種の方法が採用できる。最も一般的な方法としては、樹脂被覆鋼板をしごきポンチを用いて一段階もしくは数段階しごき加工することにより製造することができる。

【0046】たとえば、絞りしごき加工は、下記のような条件下に行うことができる。

ブランク径 … 100~200mm

絞り条件 … 1段絞り比 1.1~2.4

2段絞り比 1.1~1.6

絞りしごき径…3段アイアニング 20~100mm ϕ

総しごき率 … 20~80%

【0047】

【発明の効果】本発明に係る樹脂被覆金属板は、樹脂と金属板との密着性に優れており、絞りしごき成形性に優れ、成形加工時の樹脂の追従性に優れており、樹脂被膜中にフィッシュアイが少なく外観に優れた缶を形成しうる。

【0048】また本発明に係る絞りしごき缶は、打缶、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性を有しており、製缶後、乾燥、印刷、焼き付け等の工程において加熱されても、優れた耐衝撃性を保持している。

【0049】本発明に係る絞りしごき缶は、ピンホールがなく、内容物の長期保存性に優れるとともに内容物の香り、フレーバー性(保香性)などの保持性にも優れている。

【0050】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0051】

【実施例1~3】表1に示す飽和ポリエステル樹脂と、アイオノマー樹脂(ハイミラン1707、Naタイプ:三井デュボンケミカル社製、商品名)とを、表1に示す量で押出機に供給し、樹脂組成物を得た。

【0052】両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっきが施された鋼板(板厚0.245mm、硬度T-4相当)の片面のSnめっき層上に、上記のような樹脂組成物を、押出Tダイを用いて30 μ mの厚みで被覆した。被覆時の鋼板は、加熱したものをを用い、またTダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0053】原料としての飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dl/g]と、この飽和ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物のT_g(ガラス転移温度)、T_m(融点)、T_c(低温結晶化温度)、Q_{Tc}(冷結晶化熱量)、Q_{Tm}(融解熱量)を、表1中に示す。

【0054】昇温時にみられるT_gはピークの接線の交点の温度とし、T_cおよびT_mはピークの頂点の温度とした。

【0055】なおT_g、T_m、T_c、Q_{Tc}、Q_{Tm}は、示差熱分析計(Perkin Elmer-7型)を用いて10℃/分の昇温速度で測定した。このようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、缶内面が樹脂被覆面となるようにして下記のような成形条件で、絞りしごき加工を行って絞りしごき缶(DI缶)を製造した。

50 <成形条件>

1. 絞りしごき加工直前の樹脂温度：常温
 2. プランク径：142mm
 3. 絞り条件：1段絞り比 1.6
2段絞り比 1.3
 4. しごきポンチ径：3段アイアニング65.8mmφ
 5. 総しごき率：67%
- ＜缶内面（樹脂被覆面）の硫酸銅試験＞得られたD I缶について、以下のような硫酸銅試験を行った。
- 【0056】缶の中に硫酸20g/リットル、硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)50g/リットルを含むCuの化学メッキ液を入れて10分間放置し、液を除去、水洗した後、析出したCuを観察した。
- 【0057】缶内面の樹脂層に欠如（ピンホール）があれば、欠如部から鉄が溶出して、Cuが置換メッキされる。
- 【0058】＜樹脂組成物被膜の耐衝撃性の評価＞
- (i) 衝撃後電流試験
- 製缶後に、乾燥、印刷、焼き付け工程などにより缶が加熱される状態を想定して、以下のように樹脂被覆鋼板を加熱した後、衝撃後電流試験を行った。
- 【0059】樹脂被覆鋼板を210℃、10分のオーブンで加熱した後、常温まで冷却し、樹脂組成物を被覆していない鋼板側から30cmの高さから0.5kgの鉄球を落とした。凸状に膨らんだ側が上面となるように鋼板を底面にして、鋼板の端に柔らかいゴム状の樹脂で壁を形成した後、凸状に膨らんだ側に1.0%食塩水を入れ、鋼板を陽極とし、膨らみの近くに設置した白金を陰極として+6Vの電圧をかけたときに流れる電流値(mA)を測定した。
- 【0060】(ii)密着性試験
- 缶内面被覆樹脂のSnめっき鋼板への密着性は次のように評価した。常温の樹脂被覆鋼板を、クエン酸1.5重量%、食塩1.5重量%水溶液(UCC液)に24時間浸した後、フィルムのはがれた長さを測定し、その長さ(mm)で評価した。
- 【0061】0.0mmを◎とし、0.0~0.5を○とし、0.5~2.0を△とし、2.0~を×とした。
- ＜プリスター試験＞絞りしごき加工後、缶の内面を洗浄し、オープンにて210℃で10分空焼き後の缶の底部に形成された膨れ(プリスター)を観察し、評価した。
- 【0062】○：プリスターなし
△：ごく小さなプリスターがほぼ缶全面にある。
×：缶全面に小さなものから大きなプリスターまである。
- 【0063】＜フレーバー試験＞缶の内面を洗浄し、オープンにて210℃で2分あKん乾燥した。さらに缶外面に塗装、焼き付けを行った。こうして得られた缶に20ppmリモネンを含有する5%エタノール溶液を充填

し、20℃、10日間放置した。リモネンのフィルムへの吸着量を、下記のような比較例1で得られる缶（最内面にホモPETを用いたとき）を100として比較した。

【0064】

【実施例4~7】表1に示す飽和ポリエステル樹脂と、アイオノマー樹脂（ハイミラン1706、Znタイプ：三井デュボンケミカル社製、商品名：実施例5~7を除く）とを、表1に示す量で押出機に供給して樹脂組成物を得た。

【0065】両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっき鋼板を有する鋼板（板厚0.245mm、硬度T-4相当）の片面のSnめっき層上に、上記のような樹脂組成物を、押出Tダイを用いて30μmの厚みで被覆した。被覆時の鋼板は加熱したものを、Tダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0066】原料としての飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dl/g]と、飽和ポリエステル樹脂と、アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物のTg、Tm、Tc、QTc、Q Tmを、表1中に示す。

【0067】こうして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、実施例1と同様にして缶内面が樹脂被覆面となるようにしてそれぞれ絞りしごき加工して、絞りしごき缶(D I缶)を製造した。

【0068】得られたD I缶について、実施例1と同様にして硫酸銅試験、衝撃後電流試験、密着性試験を行った。結果を表2に示す。

【0069】

【比較例1~2】両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっきが施された鋼板（板厚0.245mm、硬度T-4相当）の片面のSnめっき層上に、押出Tダイを用いて、表1に示す飽和ポリエステル樹脂を30μmの厚みで被覆した。被覆時の鋼板は加熱したものを、Tダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0070】各飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dl/g]と、Tg、Tm、Tc、QTc、Q Tmを、表1中に示す。こうして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、実施例1と同様にして缶内面が樹脂被覆面となるようにしてそれぞれ絞りしごき加工して、絞りしごき缶(D I缶)を製造した。

【0071】得られたD I缶について、実施例1と同様にして硫酸銅試験、衝撃後電流試験、密着性試験を行った。結果を表2に示す。

【0072】

【表1】

表1

	飽和ポリエステル樹脂		アイオノマー樹脂 の使用量*3 (重量部)	樹脂組成物のDSC結果				
	(ジカルボン酸*1 の組成)	固有粘度 [dl/g]		Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	QTc J/g	QTm J/g
実施例1	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	10	70	141	233	25	28
実施例2	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	5	73	125	231	26	28
実施例3	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	15	68	126	232	21	22
実施例4	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.85	17	68	148	232	24	24
実施例5	イソフタル酸 7.7モル% コポリマー	0.68	15**4	67	147	233	24	26
実施例6	イソフタル酸 6.9モル% コポリマー	0.85	17**4	68	142	237	22	26
実施例7	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	15**4	63	126	232	5	22
比較例1	ホモPET **2 (J125)	0.75	0	74	150	251	31	39
比較例2	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	0	73	164	232	27	28

【0073】表中、

*1) 飽和ポリエステル樹脂；ジカルボン酸成分中のイソフタル酸成分をモル%で示した。イソフタル酸以外のジカルボン酸はテレフタル酸である。

【0074】*2) ホモPET；ジカルボン酸成分がテレフタル酸のみである。

*3) アイオノマー樹脂と飽和ポリエステル樹脂との合

計で100重量部である。

【0075】*4) アイオノマー樹脂（実施例5～7）、ハイミラン1707（三井デュポンポリケミカル社製、商品名）

【0076】

【表2】

表2

	耐溶剤試験結果 (耐酢酸試験)	密着性試験 (mA/缶)	密着性試験	ブリスター 試験	フレーバー 吸着	総合評価
実施例1	無	0.0~0.0	○	○	61	○
実施例2	無	0.0~0.2	○	○	58	○
実施例3	無	0.0~0.0	○	○	60	○
実施例4	無	0.0~0.0	○	○	57	○
実施例5	無	0.0~0.1	○	○	72	○
実施例6	無	0.0~0.0	○	○	78	○
実施例7	無	0.0~0.0	○	○	57	○
比較例1	有	2.0~180.0	×	×	100	×
比較例2	有	××*	×	×	42	×

* 評価に値せず

【0077】

【比較例3~6】表3に示すような樹脂組成物からなる被膜を30 μ mの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例1と同様にして試験評価した結果を表4に示す。

【0078】

【比較例7】表3に示すような飽和ポリエステル(イソフタル酸7, 0モル%共重合ポリエステル、IV=0.70)を常法により熔融押し出し、縦3.5倍、横3.7倍に逐次2軸延伸し、220℃で緊張熱固定し厚さ1

6 μ mのPET-BO(2軸延伸PET)フィルムを作成した。PET-BOフィルム上に表3に示す接着層を厚さ14 μ mに押出ラミネートすることにより2層フィルムを作成した。得られた2層フィルムを、実施例と同様の鋼板上に、接着層が鋼板に接するように鋼板を加熱して接着し、水冷して樹脂被覆金属板を作成した。この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例と同様にして試験評価した結果を表4に示す。

【0079】

【表3】

	ポリエチレングリコール (重量部)	共重合ポリエステル (重量部)	固有粘度 ^{*5} [dl/g]	アクリル樹脂 (重量部)
比較例3	30	Co-PET ^{*1} 40	0.90	30
比較例4	55	Co-PET ^{*2} 30	0.90	15
比較例5	45	Co-PBT ^{*3} 35	0.90	20
比較例6	ポリエチレングリコール 45	Co-PET ^{*4} 35	0.90	20
比較例7	接着層: Co-PET ^{*4}		0.80	15

- *1) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=85/15
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- *2) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=70/30
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- *3) Co-PBT…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=80/20
グリコール成分が1,4-ブタンジオールである共重合ポリエステル
- *4) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=80/20
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- *5) 固有粘度 …飽和ポリエステル樹脂成分のみを造粒したときの固有粘度
- *6) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=93/7
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル

【0080】

* * 【表4】

表 4

	硫酸銅試験	電流試験	密着性	カスター試験	フーラー吸着	総合評価
比較例3	有	1.0~2.4	×	△	205	×
比較例4	有	2.1~3.8	△	×	68	×
比較例5	有	7.9~10.4	×	×	**	×
比較例6	有	8.2~12.4	×	×	**	×
比較例7	有	××*	×	×	***	×

*: 評価に値せず

**: フレーバー吸着量が他のものと比べて大変多い。

***: 2軸延伸フィルムを接着層を介してラミネートした金属板を絞りしごき加工すると、樹脂が生成時に混入せず、樹脂フィルムが破れて評価不可。

【0081】

【実施例8~10】表5に示すような樹脂組成物からなる被膜を30μmの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例1と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例1と同様にして試験評価した結果を表6に示

す。

【0082】

【比較例8~11】表5に示すような樹脂組成物からなる被膜を30μmの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例1と同様にして製缶した。得られた缶について

て、実施例1と同様にして試験評価した結果を表6に示す。 * 【0083】

*
表 5

	飽和ポリエステル樹脂		1,4-ビスフェノールAの使用量 ^{*1} (重量部)	樹脂組成物のDSC結果				
	(カルボン酸の組成)	固有粘度 [dl/g]		Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	QTc J/g	QTM J/g
実施例8	イソフタル酸 50重量部	0.85	15	69	145	240	24	28
実施例9	イソフタル酸 50重量部	0.80	15	67	—	—	—	—
実施例10	イソフタル酸 10重量部	0.90	25	67	135	231	19	20
比較例8	ネオペンタメチレン テトラカルボン酸ジ メチルエステル ^{*2}	0.85	15	72	145	247	31	33
比較例9	イソフタル酸 30重量部	0.85	15	70	147	243	27	30
比較例10	イソフタル酸 60重量部	0.80	15	66	—	—	—	—
比較例11	イソフタル酸 10重量部	0.85	30	67	134	230	16	19

*1、*2、*3：表1と同様の意味である。

【0084】

【表6】

表 6

	耐溶剤性試験	電流試験	密着性	ガスバリア試験	フーリエ変換赤外線吸収	総合評価
実施例8	無	0.0~0.0	○	○	62	○
実施例9	無	0.0~0.3	○	○	84	○
実施例10	無	0.0~0.2	○	○	83	○
比較例8	無	1.3~4.8	×	×	117	×
比較例9	無	2.1~3.2	△	×	109	×
比較例10	有	23.8~52.6	×	×	112	×
比較例11	有	4.0~7.3	×	×	115	×

フロントページの続き

(72)発明者 高 橋 浩 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 平 岡 孝 之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 新 美 宏 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井石油化学工業株式会社内